Über das Verhalten von Schwefel zu Jodverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der philosophischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Bonn.

Von

Kurt Schneider

aus Beuel.

BONN 1928.

» Verein Studentenwohl e. V., Bonn. «

Ref.: Privatdozent Dr. H. Rheinboldt.
Korref.: Professor Dr. P. Pfeiffer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Dezember 1927.

Meinen Eltern!

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Bonn ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Herrn Privatdozenten Dr. H. Rheinboldt, für die freundliche Unterstützung und allseitige Förderung bei der Ausführung der Arbeit meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Theoretischer Teil . . . . . 1—4

Beschreibung der Versuche 5

I. Anorganische Jodide und Schwefel.

1) Arsentrijodid 5
2) Antimontrijodid 6
3) Germaniumtetrajodid 6
4) Zinntetrajodid 8
5) Dimethylzinndijodid 8
6) Diphenylbleidijodid 9

II. Organische Halogenide und Schwefel.

7) Methylenjodid 10
8) Jodoform. 10
9) Bromoform 11
10) Dijodaethan 12
11) Dijodaethylen 12
12) Dijodoform 13
13) Tetrabromaethylen 14
14) Trijodnitroaethylen 14
15) Dijodacetylen 15
16) Hexajodbenzol 16
17) Diphenyljodiniumtrijodid 16

III. Organische Jodide und Schwefelverbindungen.

18) Jodoform-Triphenylthiocarbinol 17
19) Jodoform-Diphenyldisulfid 18
20) Pikryljodid-Diphenyldisulfid 18

IV. Binäre Systeme je zweier Halogenide.

21) Jodoform-Antimontribromid 19
22) Arsentrijodid-Antimontribromid 20
23) Antimontrijodid-Antimontribromid 21
24) Zinntetrajodid-Antimontribromid 23
25) Antimontrijodid-Arsentrijodid 24
26) Antimontrijodid-Zinntetrajodid 25

Theoretischer Teil.

Im Jahre 1908 wurden von V. Auger[1]) Molekülverbindungen des Schwefels mit jodhaltigen Stoffen beschrieben, in denen auf 1 Jodatom jeweils 8 Atome Schwefel entfallen:

$AsJ_3 \cdot 24S$ $SbJ_3 \cdot 24S$ $CHJ_3 \cdot 24S$ $C_2J_4 \cdot 32S$.

Diese Verbindungen können so formuliert werden, daß jeweils 1 Schwefelmolekül S_8 an die Jodatome durch Nebenvalenz gebunden ist. Die Verbindungen entsprächen somit den allgemeinen Formeln:

$$RJ_n \cdot nS_8 \quad \text{oder} \quad R(J \cdot \cdot \cdot \cdot S_8)_n .$$

Im darauffolgenden Jahre wurde von Demassieux[2]), der die Verbindungen von Auger einer eingehenden kristallographischen Untersuchung unterzog, eine Verbindung von Zinntetrajodid mit Schwefel $SnJ_4 \cdot 2S_8$ beschrieben, die dem allgemeinen Schema nicht entspricht, indem sie auf 4 Jodatome nur 2 Moleküle S_8 enthält. Demnach wäre es möglich, daß die rein anorganischen Verbindungen so zu formulieren sind, daß die Schwefelmoleküle nicht durch die Jodatome, sondern durch Nebenvalenzen an das Arsen, Antimon oder Zinn gebunden sind, sodaß es zur Ausbildung der Koordinationszahl 6 kommt.

Zur Klärung dieser Verhältnisse begann H. Rheinboldt[3]) eine systematische Untersuchung durch Aufnahme der Erstarrungsdiagramme verschiedener binärer Systeme von anorganischen Jodiden und Schwefel. Hierdurch wurde die Existenz der Verbindungen

$AsJ_3 \cdot 3S_8$ $SbJ_3 \cdot 3S_8$ $SnJ_4 \cdot 2S_8$

sichergestellt und die von $SiJ_4 \cdot 4S_8$ (?) vermutet, während einwandfrei nachweisbar war, daß eine Verbindung $SiJ_4 \cdot 2S_8$ nicht auftritt. Die entsprechenden Bromide und Chloride ($AsBr_3$,

---

[1]) V. Auger, C. r. **146,** 477 (1908); C. **1908,** I, 1250.

[2]) Demassieux, Bull. Soc. franç. de minérale **32,** 387 (1909); C. **1910,** I. 990.

[3]) H. Rheinboldt, Habilitationsschrift, Bonn 1924.

$SbBr_3$, $SnBr_4$, $SbCl_3$) addieren keinen Schwefel. Ebenso geht die Additionsfähigkeit verloren, wenn in den Jodiden die Jodatome teilweise oder ganz durch Alkyl- oder Arylreste ersetzt werden: $AsJ(C_6H_5)_2$, $As(C_6H_5)_3$, $SnJ_3(CH_3)$, $SnJ_2(CH_3)_2$.

K. Hennig[1]) konnte ferner durch Aufnahme der Auftau-Schmelzdiagramme nachweisen, daß sich Quecksilberchlorid, Quecksilberbromid, Quecksilberjodid, Quecksilberbiphenyl, Zinntetraphenyl und p-Dijodbenzol nicht mit Schwefel vereinigen.

In neuerer Zeit hat T. Karantassis[2]) die Verbindung $PJ_3 \cdot 3S_8$ beschrieben, die bereits von Demassieux[3]) kristallographisch untersucht worden war. Mit AsJ_2, SnJ_2, $JC{\equiv}CJ$ $J_2C{=}CBr_2$, $O_2N \cdot CJ{=}CJ_2$, $JC(NO_2)_3$, $CH_3 \cdot CJ_3$, CJ_4, $C_6H_5 \cdot CHJ_2$ und CH_3AsJ_2 konnte Karantassis keine Schwefelverbindungen erhalten.

Nach Ausbau der „Auftau-Schmelzmethode“[4]), die sich zur Untersuchung binärer Systeme besser eignet, als die ältere Methode der Aufnahme von Erstarrungskurven, da die durch Unterkühlungen verursachten Fehler vermieden werden und ein Arbeiten mit geringen Substanzmengen möglich ist, habe ich es unternommen, das Verhalten anorganischer und organischer Halogenverbindungen gegen Schwefel systematisch zu untersuchen. Von anorganischen Verbindungen wurde die Existenz der Molekülverbindungen

$AsJ_3 \cdot 3S_8$ $SbJ_3 \cdot 3S_8$ $SnJ_4 \cdot 2S_8$ nochmals

sichergestellt. Auffallenderweise liefert das Auftau-Schmelzdiagramm von Germaniumtetrajodid und Schwefel kein Anzeichen für das Auftreten einer Verbindung. Ebenso dürfte Siliziumtetrajodid keine Verbindung mit Schwefel liefern, die früher durch Unterkühlungserscheinungen vorgetäuscht war. Dimethylzinndijodid und Diphenylbleidijodid vereinigen sich nicht mit Schwefel. Die Systeme mit Phosphortrijodid und Phosphortetrajodid konnten nicht untersucht werden, da sich die Schmelzen zersetzen.

---

[1]) K. Hennig, Diss. Bonn 1925.

[2]) T. Karantassis, Bull. (4), **37,** 854 (1925).

[3]) l. c. Seite 392, 395.

[4]) H. Rheinboldt, M. Kircheisen u. K. Hennig, J. pr. (2) **111,** 242 (1925), **112,** 187 (1926), **113,** 199, 348 (1926).

Bei der Aufnahme der Auftau-Schmelzdiagramme von Schwefel und verschiedenen organischen Jodverbindungen wurde bei Jodoform und Dijodoform das Auftreten der Verbindungen $CHJ_3 \cdot 3S_8$ und $C_2J_4 \cdot 4S_8$ nachgewiesen. Die entsprechenden Bromide $CHBr_3$ und C_2Br_4 lieferten keine Verbindung mit Schwefel. Ebenso weisen die Auftau-Schmelzdiagramme mit allen übrigen Jodiden, die nachstehend zusammengestellt sind, nur einfache Eutektika auf:

$JC \equiv CJ$ $\quad$ CH_2J_2 $\quad$ C_6J_6

$JCH=CHJ$ $\quad$ $\left[(C_6H_5)_2J\right]J_3$

$J_2C=CJNO_2$

JCH_2-CH_2J

Pikryljodid und Schwefel sind im geschmolzenen Zustande nicht mischbar. Das Auftau-Schmelzdiagramm von $[(CH_3)_3S]J \cdot CHJ_3$ und Schwefel konnte infolge von Zersetzungserscheinungen bei höherer Temperatur nicht aufgenommen werden. Ein Versuch, durch Kristallisation aus Schwefelkohlenstoff eine Verbindung von Jodol und Schwefel zu isolieren, verlief negativ.

Einige Versuche beschäftigen sich mit dem Verhalten organischer Schwefelverbindungen gegen organische Jodide. Jodoform liefert mit Triphenylthiocarbinol und Diphenyldisulfid keine Verbindung. Letzteres vereinigt sich auch mit Pikryljodid nicht zu einer Molekülverbindung.

Wenn aus den angeführten Versuchen der Schluß erlaubt sein mag, daß bei den Molekülverbindungen von Jodiden mit Schwefel letzterer an das Jod gebunden ist, so können andererseits keine Angaben gemacht werden, wann dieses Additionsvermögen der Jodatome hervortritt.

Um einen Einblick zu gewinnen, ob die Additionsfähigkeit der Jodatome auf Schwefel beschränkt ist, wurde das Verhalten gegen Antimontribromid untersucht. Das Auftau-Schmelzdiagramm von Jodoform und Antimontribromid weist nur ein einfaches Eutektikum auf.

Bei Arsentrijodid gibt sich die Existenz zweier Verbindungen $AsJ_3 \cdot SbBr_3$ und $AsJ_3 \cdot 3SbBr_3$ durch deutliche Maxima der Schmelzkurve kund, während eine dritte Verbindung $2AsJ_3 \cdot SbBr_3$ (?) durch einen Umwandlungspunkt ange-

deutet wird. Die zweite Verbindung konnte durch Kristallisation aus Schwefelkohlenstoff analysenrein erhalten werden. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Antimontrijodid, wo die beiden Verbindungen $SbJ_3 \cdot SbBr_3$ und $SbJ_3 \cdot 3SbBr_3$ isoliert und analysiert werden konnten. Bei Zinntetrajodid wird die Existenz einer Verbindung $SnJ_4 \cdot 4SbBr_3$ durch ein ausgesprochenes Maximum der Schmelzpunktskurve angezeigt. Die Verbindung wurde durch Kristallisation aus Schwefelkohlenstoff rein erhalten. Außerdem kommt es zur Ausbildung einer an Zinntetrajodid reicheren Verbindung, deren Zusammensetzung (3 : 1 oder 2 : 1) (?) nicht klar erkannt werden konnte. Die Auftau-Schmelzdiagramme von Antimontribromid mit Dimethylzinndijodid und Germaniumtetrajodid konnten infolge von Zersetzungserscheinungen nicht aufgenommen werden.

Antimontrijodid und Arsentrijodid bilden eine kontinuierliche Mischkristallreihe. Das System Antimontrijodid und Zinntetrajodid weist nur ein einfaches Eutektikum auf.

Beschreibung der Versuche.

Die Aufnahme der Zustandsdiagramme erfolgte fast ausschließlich nach der von H. Rheinboldt beschriebenen „Auftau-Schmelzmethode“. Die Komponenten wurden in kleinen Röhrchen miteinander verschmolzen und das Schmelzgut nach dem Erstarren fein gepulvert. In einzelnen Fällen, wo ein Durchschmelzen der Mischung nicht angängig war, wird darauf hingewiesen werden. Auftau- und Schmelzpunkte wurden in trichterförmigen Schmelzpunktsröhrchen bestimmt, indem langsam erwärmt und mittels eines Glasfadens für Durchmischung gesorgt wurde. Für alle Versuche wurde kristallisierter Schwefel vom Auftaupunkt 118°, Schmelzpunkt 119° verwendet.

I. Anorganische Jodide und Schwefel.

1) Arsentrijodid und Schwefel.

Arsentrijodid und Schwefel bilden eine Verbindung $AsJ_3 \cdot 3S_8$. Dies kommt im Auftau-Schmelzdiagramm zum Ausdruck durch Ausbildung eines deutlichen Maximums der Schmelzkurve bei 63 % Schwefel und 105 °. Die Verbindung $AsJ_3 \cdot 3S_8$ enthält 63,3 % Schwefel. Die nach Auger[1]) präparativ dargestellte Verbindung (Auftaupunkt 104 °, Schmelzpunkt 105 °) fügt sich mit ihren Schmelzdaten dem Kurvenbild vollkommen ein. Die beiden Eutektika liegen bei 40 % resp. 74 % Schwefel und 98 ° resp. 100 °.

Das Arsentrijodid[2]) wurde dargestellt durch doppelte Umsetzung von As_2O_3 in stark salzsaurer Lösung mit Jodkalium. Zur Entfernung von Chlorkalium wurde mit Salzsäure ausgewaschen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Xylol (unter Feuchtigkeitsabschluß im Wasserstoffstrom) wurde ein reines Produkt vom Schmelzpunkt 144—145 ° erhalten.

Nr.	Ges. Einw. g	Schwefel g	Gew. Proz. Schwefel	Auftaup. °C.	Schmelzp. °C.
1.	—	—	0,0	144	145
2.	0,1026	0,0312	30,4	98	109
3.	0,1006	0,0408	40,6	98	99,5
4.	0,1000	0,0500	50,0	98	103
5.	0,1034	0,0614	59,4	98	104,5
6.	Verb. $AsJ_3 \cdot 3S_8$		63,3	104	105
7.	0,1006	0,0664	66,0	100	104
8.	0,1038	0,0718	69,2	100	102,5
9.	0,1036	0,0802	77,4	100	102,5
10.	0,1064	0,0888	83,5	100	107
11.	0,1000	0,0900	90,0	100	112
12.	—	—	100,0	118	119

[1]) Auger, l. c.

[2]) Bamberger u. Philipp, B. **14,** 2644 (1881).

2) Antimontrijodid und Schwefel.

Antimontrijodid und Schwefel geben eine Verbindung $SbJ_3 \cdot 3S_8$. Dies zeigt sich in der Schmelzpunktskurve durch ein Maximum bei 60 % Schwefel und 117 °. Die Verbindung $SbJ_3 \cdot 3S_8$ enthält 60,1 % S. Die nach den Angaben von Auger dargestellte Verbindung fügt sich dem Auftau-Schmelzdiagramm gut ein. Die beiden Eutektika liegen bei 56 % resp. 85 % Schwefel und 113 resp. 108 °.

Antimontrijodid[1]) wurde dargestellt aus Antimonpulver und Jod, die in äquivalenten Mengen in Schwefelkohlenstoff eingetragen wurden. Man erhitzt bis zum Verschwinden der Jodfarbe. Aus der filtrierten Lösung kristallisiert das Produkt rein aus; Schmelzdaten: 166—167,5 °.

Nr.	Ges. Einw. g	Schwefel g	Gew. Proz. Schwefel	Auftaup. °C.	Schmelzp. °C.
1.	—	—	0,0	166	167,5
2.	0,1084	0,0102	9,4	115	159
3.	0,1000	0,0200	20,0	113	150
4.	0,1042	0,0306	29,4	113	141,5
5.	0,1084	0,0402	37,1	113	134,5
6.	0,1022	0,0500	48,9	113	124,5
7.	0,1028	0,0550	53,5	113	119
8.	0,1030	0,0600	58,3	113	116,5
9.	Verb. $SbJ_3 \cdot 3S_8$		60,1	116	117
10.	0,1324	0,0814	61,5	114	117
11.	0,1024	0,0662	64,7	108	116,5
12.	0,1000	0,0700	70,0	108	116
13.	0,1008	0,0770	76,4	108	114
14.	0,1136	0,0946	83,3	108	111,5
15.	0,0998	0,0866	86,8	108	112
16.	0,1012	0,0900	88,9	108	114
17.	0,1010	0,0958	94,9	109,5	117
18.	—	—	100,0	118	119

3) Germaniumtetrajodid und Schwefel.

Ein auffälliges Kurvenbild zeigt das Auftau-Schmelzdiagramm von Germaniumtetrajodid und Schwefel, bei dem es

[1]) Nicklès, J. B. **1882,** 168; Gmelin-Kraut III_2, 759.

nicht zur Ausbildung eines Maximums der Schmelzkurve kommt. Die Schmelzpunkte ordnen sich zu zwei Ästen, die sich in einem Eutektikum bei 45 % Schwefel und 84° schneiden. Die Auftaupunkte liegen durchweg auf einer Geraden bei 84°. Es ist auffällig, daß der eutektische Punkt auf der Seite der höherschmelzenden Komponente liegt. Eine Verbindung $GeJ_4 \cdot 4S_8$ müßte bei 63,9 % Schwefel, eine Verbindung $GeJ_4 \cdot 2S_8$ bei 46,9 % Schwefel liegen.

Zur Darstellung des Jodids[1]) erhitzt man metallisches Germaniumpulver[2]) im elektrischen Ofen auf 450—500° und leitet im Kohlendioxydstrom Joddampf darüber. Das Produkt wurde durch Kristallisation aus Xylol rein erhalten. Schmelzdaten: 144—146°.

Nr.	Ges. Einw. g	Schwefel g	Gew. Proz. Schwefel	Auftaup. °C.	Schmelzp. °C.
1.	—	—	0,0	144	146
2.	0,1000	0,0100	10,0	84	—
3.	0,0500	0,0100	20,0	84	—
4.	0,0500	0,0150	30,0	84	106
5.	0,0500	0,0200	40,0	84	93
6.	0,0500	0,0225	45,0	84	87
7.	0,0500	0,0250	50,0	84	91
8.	0,0500	0,0275	55,0	84	95
9.	0,0500	0,0300	60,0	84	98,5
10.	0,0500	0,0325	65,0	84	101
11.	0,0500	0,0350	70,0	84	104
12.	0,0500	0,0400	80,0	84	110,5
13.	0,0500	0,0450	90,0	84	115,5
14	—	—	100,0	118	119

Die Komponenten wurden im Röhrchen verschmolzen, bei den Nrn. 6, 8, 10 wurden zur Kontrolle Gemische durch Verreiben hergestellt; diese lieferten dieselben Schmelzdaten. Bei Nr. 2 und 3 konnte der Schmelzpunkt nicht bestimmt werden, da die Schmelzen zu undurchsichtig sind.

---

[1]) Dennis, Z. anorg. Chemie **129,** 206 (1923).

[2]) Das zur Darstellung des Germaniums verwendete Germaniumdioxyd wurde mir liebenswürdigerweise von Herrn Prof. L. Deede, Nauheim, zur Verfügung gestellt.

4) Zinntetrajodid und Schwefel.

Die Komponenten bilden eine Verbindung $SnJ_4 \cdot 2S_8$. Die Schmelzkurve zeigt bei 45 % Schwefel und 102° ein Maximum, das durch zwei Eutektika bei 33 % resp. 62 % Schwefel und jeweils 96° begrenzt wird. Auch die Auftaukurve steigt bei der Lage der Verbindung an. Für die Verbindung $SnJ_4 \cdot 2S_8$ berechnet sich ein Schwefelgehalt von 45 %; eine Verbindung $SnJ_4 \cdot 4S_8$ müßte bei 62,1 % Schwefel liegen, wofür keine Anzeichen vorhanden sind.

Zinntetrajodid [1]) wurde dargestellt durch Erhitzen von Zinnfolie mit Jod im geschlossenen Rohr. Das Produkt kristallisierte aus Chloroform rein aus: Schmelzdaten: 144,5 bis 145,5°.

Nr.	Ges. Einw. g	Schwefel g	Gew. Proz. Schwefel	Auftaup. °C.	Schmelzp. °C.
1.	—	—	0,0	144,5	145,5
2.	0,1000	0,0050	5,0	117	139
3.	0,1008	0,0104	10,3	98	129,5
4.	0,1086	0,0206	19,0	96	117,5
5.	0,1040	0,0296	28,5	96	104
6.	0,1076	0,0360	33,5	96	98
7.	0,1000	0,0398	39,8	96	101,5
8.	0,1098	0,0494	45,0	98	102
9.	0,1006	0,0500	49,7	96	102
10.	0,1008	0,0552	54,8	96	100,5
11.	0,1020	0,0602	59,0	96	99
12.	0,1048	0,0644	61,5	96	98
13.	0,1002	0,0704	70,3	96	104,5
14.	0,1002	0,0802	80,0	96	109
15.	0,1000	0,0902	90,2	98	115
16.	0,1000	0,0950	95,0	107,5	117
17.	—	—	100,0	118	119

5) Dimethylzinndijodid und Schwefel.

Bei diesem System kommt es nicht zur Ausbildung einer Verbindung. Die Schmelzkurve besteht aus zwei Ästen, die sich bei etwa 4 % Schwefel und 38° schneiden.

[1]) Personne, J. B. **1862**, 171; Gmelin-Kraut IV_1, 331.

Zur Darstellung des Jodids[1]) wurde Zinnfolie mit Jodmethyl im Bombenrohr ca. 12 Std. auf 200° erhitzt. Das Rohprodukt unterwirft man der fraktionierten Destillation und fängt die von 180—230° übergehende Fraktion, die in der Kälte erstarrt, auf. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ligroin erhält man das Produkt rein. Schmelzdaten: 42—43°.

Nr.	Ges. Einw. g	Schwefel g	Gew. Proz. Schwefel	Auftaup. °C.	Schmelzp. °C.
1.	—	—	0,0	42	43
2.	0,0500	0,0050	10,0	38	69
3.	0,0500	0,0100	20,0	38	84
4.	0,0500	0,0150	30,0	38	95
5.	0,0500	0,0200	40,0	38	102
6.	0,0500	0,0250	50,0	38	109
7.	0,0500	0,0325	65,0	38	114
8.	0,0500	0,0400	80,0	38	117
9.	0,0500	0,0450	90,0	47	118
10.	—	—	100,0	118	119

6) Diphenylbleidijod und Schwefel.

Auch dieses System weist nur ein einziges Eutektikum auf bei 23% Schwefel und 86°.

Das Jodid wurde dargestellt aus Tetraphenylblei und Jod nach der Vorschrift von A. Polis[2]). Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurde das Produkt rein erhalten. Die Komponenten wurden in kleinen Schälchen innig verrieben.

Nr.	Ges. Einw. g	Schwefel g	Gew. Proz. Schwefel	Auftaup. °C.	Schmelzp. °C.
1.	—	—	0,0	100	103
2.	0,1000	0,0050	5,0	86	101
4.	0,0500	0,0050	10,0	86	97
4.	0,0500	0,0100	20,0	86	90
5.	0,0500	0,0200	40,0	86	100,5
6.	0,0500	0,0300	60,0	86	109
7.	0,0500	0,0400	80,0	86	115
8.	0,0500	0,0450	90,0	86	118
9.	0,1000	0,0950	95,0	95	118,5
10.	—	—	100,0	118	119

[1]) Cahours, A. **114**, 367 (1860).
[1]) A. Polis, B. **20**, 717, (1887).

II. Organische Halogenide und Schwefel.

7) Methylenjodid und Schwefel.

Von diesem System wurden nur die schwefelreichen Gemische untersucht, da in diesem Gebiet die Verbindungen mit 1 S_8 (48,9 % S) und 2 S_8 (65,7 % S) zu suchen sind. Auf die Auftaupunkte wurde verzichtet. Die Schmelzkurve läßt die Abwesenheit der vermuteten Verbindungen erkennen.

Die Schmelzpunkte wurden in einem Schwefelsäurebad in weiten Röhrchen bestimmt, indem die Schmelze mit dem Thermometer durchmischt wurde. Das Methylenjodid wurde durch Destillation gereinigt.

Nr.	Ges. Einw. g	Schwefel g	Gew. Proz. Schwefel	Schmelzp. °C.
1.	1,2200	0,4270	35,0	29
2.	0,1434	0,0578	40,3	41
3.	0,1070	0,0642	60,0	74
4.	0,1128	0,0784	69,5	89
5.	0,1700	0,1360	80,0	102
6.	0,1604	0,1424	88,8	111
7.	—	—	100,0	119

8) Jodoform und Schwefel.

Das Auftau-Schmelzdiagramm weist ein Maximum auf bei 66 % Schwefel und 93°, das durch zwei Eutektika bei 42 % Schwefel und 85° bezw. 69 % Schwefel und 91° begrenzt wird. Der Verlauf der Auftaukurve weist scharf auf die Verbindung $CHJ_3 \cdot 3S_8$ (66,1 % S) hin. Die nach den Angaben von Auger in großen Kristallen erhaltene Verbindung dieser Zusammensetzung fügt sich mit ihren Schmelzdaten dem Auftau-Schmelzdiagramm ungezwungen ein.

Das Jodoform wurde durch Umkristallisieren aus Alkohol rein erhalten.

Nr.	Ges. Einw. g	Schwefel g	Gew. Proz. Schwefel	Auftaup. °C.	Schmelzp. °C.
1.	—	—	0,0	119	120
2.	0,1000	0,0040	4,0	85	117
3.	0,1024	0,0124	12,1	85	109
4.	0,1086	0,0338	31,2	85	93,5
5.	0,0996	0,0398	40,0	85	87
6.	0,1002	0,0458	45,7	85	88,5
7.	0,1000	0,0502	50,2	85	90
8.	0,1018	0,0614	60,3	85	92
9.	0,1000	0,0648	64,8	87	92,5
10.	Verb. $CHJ_3 \cdot 3S_8$		66,2	92	93
11.	0,1004	0,0754	75,1	91	99
12.	0,1012	0,0808	79,8	91	102,5
13.	0,1012	0,0910	89,9	91	110,5
14.	0,1000	0,0960	96,0	91	115,5
15.	—	—	100,0	118	119

9) Bromoform und Schwefel.

Von diesem System wurden die Schmelzpunkte der schwefelreichen Gemische in einem von H. Rheinboldt[1]) beschriebenen Apparate in einem Reihenversuch bestimmt. Das Bromoform wurde durch Destillation gereinigt. Der Verlauf des Astes der Schmelzkurve zeigt, daß eine der Jodoform-Schwefelverbindung entsprechende Molekülverbindung (60,4% S) nicht existiert. (Siedep. des Bromoforms 151°.)

Nr.	Einwage $CHBr_3$ g	Zuwage Schwefel g	Gew. Proz. Schwefel	Schmelzp. °C.
1.	0,50	0,50	50,0	83
2.	—	0,20	58,3	92
3.	—	0,30	66,7	100
4.	—	0,50	75,0	104,5
5.	—	1,00	83,3	111

[1]) H. Rheinboldt, Z. angew. Chem. **37**, 960 (1924).

10) Dijodaethan und Schwefel.

Das Auftau-Schmelzdiagramm zeigt ein einfaches Eutektikum bei 28 % Schwefel und 65°.

Das Dijodaethan wurde von der Firma C. A. F. Kahlbaum bezogen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol wurde ein reines Produkt erhalten.

Schmelzdaten: 80,5—81,5°.

Nr.	Ges. Einw. g	Schwefel g	Gew. Proz. Schwefel	Auftaup. °C.	Schmelzp. °C.
1.	—	—	0,0	80,5	81,5
2.	0,1000	0,0040	4,0	65	80
3.	0,1000	0,0100	10,0	65	76
4.	0,1000	0,0200	20,0	65	70,5
5.	0,1000	0,0300	30,0	65	67
6.	0,1000	0,0400	40,0	65	75
7.	0,1000	0,0500	50,0	65	82
8.	0,1000	0,0600	60,0	65	89,5
9.	0,1000	0,0700	70,0	65	97
10.	0,1000	0,0800	80,0	65	105
11.	0,1000	0,0900	90,0	65	112
12.	0,1000	0,0960	96,0	74	116
13.	—	—	100,0	118	119

11) Dijodaethylen und Schwefel.

Das System zeigt ein einfaches Eutektikum bei 29 % Schwefel und 54°.

Zur Darstellung des Dijodaethylens[1]) leitet man in einer geschlossenen Apparatur 4 Tage lang Acetylen auf einen Brei von Jod und abs. Alkohol (2fache Gewichtsmenge). Das gebildete Jodid fällt man mit Wasser aus und wäscht zur Entfernung des überschüssigen Jods mit Natronlauge. Aus Alkohol, unter Zusatz von Tierkohle, kristallisiert das Produkt rein aus.

Schmelzdaten: 72,5—73°.

[1]) Sabanejeff, A. **178**, 118 (1875).

Nr.	Ges. Einw. g	Schwefel g	Gew. Proz. Schwefel	Auftaup. °C.	Schmelzp. °C.
1.	—	—	0,0	72,5	73
2.	0,1000	0,0100	10,0	54	68,5
3.	0,1000	0,0200	20,0	54	63
4.	0,1000	0,0300	30,0	54	56,5
5.	0,1000	0,0400	40,0	54	67,5
6.	0,1000	0,0500	50,0	54	77,5
7.	0,1000	0,0650	65,0	54	90
8.	0,1000	0,0800	80,0	54	102,5
9.	0,1000	0,0900	90,0	59	109,5
10.	—	—	100,0	118	119

12) Dijodoform und Schwefel.

Die beiden Komponenten bilden eine Verbindung $C_2J_4 \cdot 4S_8$. Dies zeigt sich im Auftau-Schmelzdiagramm durch die Ausbildung eines Maximums der Schmelzkurve bei 66 % Schwefel und 103°. Die Verbindung $C_2J_4 \cdot 4S_8$ enthält 65,9 % Schwefel. Die beiden Eutektika liegen bei 54 und 68 % Schwefel resp. 95,5° und 101°. Die nach den Angaben von Auger dargestellte Verbindung fügt sich mit ihren Schmelzdaten dem Auftau-Schmelzdiagramm vollkommen ein.

Das Dijodoform lieferte die Firma E. Merck in reinem Zustande. Die Mischungen der Nr. 2 und 3 wurden durch Verreiben gewonnen. Schmelzdaten: 188—189°.

Nr.	Ges. Einw. g	Schwefel g	Gew. Proz. Schwefel	Auftaup. °C.	Schmelzp. °C.
1.	—	—	0,0	188	189
2.	0,1000	0,0096	9,6	97,5	zersetzl.
3.	0,1008	0,0208	20,6	95,5	„
4.	0,1020	0,0312	30,6	95,5	137,5
5.	0,1006	0,0506	50,3	95,5	104
6.	0,1024	0,0574	56,1	95,5	99
7.	0,1010	0,0600	59,4	95,5	102
8.	0,1004	0,0638	63,6	96	102,5
9.	$C_2J_4 \cdot 4S_8$		65,9	98	103
10.	0,1008	0,0708	70,2	101	106
11.	0,1006	0,0802	79,7	101	112,5
12.	0,1004	0,0898	89,4	101	116,5
13.	—	—	100,0	118	119

13) Tetrabromaethylen und Schwefel.

Dieses System weist im Gegensatz zu dem vorangehenden nur ein einfaches Eutektikum bei 13 % Schwefel und 44° auf. Für das Auftreten einer Verbindung liegen keine Anzeichen vor.

Zur Darstellung des Bromids [1]) stellt man aus 10 g $AgNO_3$, die in 100 ccm Wasser und 10 ccm konz. Ammoniak gelöst werden, Acetylensilber her. Dieses wird in 50 ccm Wasser suspendiert. Dann läßt man unter Schütteln 15 g Brom zutropfen, wäscht den Niederschlag mit Wasser und digeriert mehrmals mit Äther. Die ätherische Lösung wird mit Natriumbisulfit gewaschen und dann über Chlorcalcium getrocknet. Das Produkt wurde im Vakuum destilliert (Sdp. 102°, 17 mm). Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol wurde es rein erhalten. Schmelzdaten: 54—56°.

Nr.	Ges. Einw. g	Schwefel 3	Gew. Proz. Schwefel	Auftaup. °C.	Schmelzp. °C.
1.	—	—	0,0	54	56
2.	0,0500	0,0020	4,0	44	55,5
3.	0,0500	0,0075	15,0	44	49,5
4.	0,0500	0,0100	20,0	44	60
5.	0,0500	0,0150	30,0	44	79
6.	0,0500	0,0200	40,0	44	90
7.	0,0500	0,0300	60,0	44	105
8.	0,0500	0,0400	80,0	44	114
9.	0,0500	0,0450	90,0	72	117
10.	0,0500	0,0480	96,0	103	118
11.	—	—	100,0	118	119

14) Trijodnitroaethylen und Schwefel.

Das Auftau-Schmelzdiagramm zeigt ein einfaches Eutektikum bei 35 % Schwefel und 80°.

Zur Darstellung des Trijodnitroaethylens [2]) wurde Dijodacetylen mit rauchender Salpetersäure behandelt; dann mit

[1]) Nef, A. **298,** 334 (1897).

[2]) Nef, A. **298,** 346 (1897), H. Biltz, B. **30,** 1209 (1897), B. **33,** 2191 (1900).

Wasser ausgefällt und durch SO_2 entfärbt. Das Produkt kristallisierte aus Chloroform unter Zusatz von Ligroin rein aus. Schmelzdaten: 106,5—107°.

Nr.	Ges. Einw. g	Schwefel g	Gew. Proz. Schwefel	Auftaup. °C.	Schmelzp. °C.
1.	—	—	0,0	106,5	107
2.	0,0504	0,0054	10,7	80	104,5
3.	0,0496	0,0146	29,4	80	87
4.	0,0500	0,0200	40,0	80	85,5
5.	0,0572	0,0322	56,3	80	99
6.	0,0560	0,0375	75,0	80	110,5
7.	0,0520	0,0470	90,4	80	117
8.	—	—	100,0	118	119

15) Dijodacetylen und Schwefel.

Das Auftau-Schmelzdiagramm weist ein einfaches Eutektikum bei 29% Schwefel und 48° auf. Die Auftaukurve läßt eine Mischkristallbildung der schwefelreichen Schmelzen erkennen.

Das Dijodacetylen wurde nach den Angaben von H. Biltz[1]) dargestellt. Nach Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol zeigte das Präparat die Schmelzdaten: 76,5—78°.

Nr.	Ges. Einw. g	Schwefel g	Gew. Proz. Schwefel	Auftaup. °C.	Schmelzp. °C
1.	—	—	0,0	76,5	78
2.	0,0500	0,0050	10,0	48	71
3.	0,0500	0,0100	20,0	48	61,5
4.	0,0500	0,0150	30,0	48	50,5
5.	0,0500	0,0200	40,0	48	65
6.	0,0500	0,0250	50,0	48	77,5
7.	0,0500	0,0300	60,0	48	88
8.	0,0500	0,0350	70,0	48	97,5
9.	0,0500	0,0400	80,0	59	107
10.	0,0500	0,0450	90,0	88	112
11.	—	—	100,0	118	119

[1]) H. Biltz, B. **37**, 4415 (1904).

16) Hexajodbenzol und Schwefel.

Das Kurvenbild zeigt ein Eutektikum bei 94 % Schwefel und 114°. Von den Gemischen mit weniger als 80 % Schwefel wurden nur die Auftaupunkte bestimmt, die auf einer Geraden liegen.

Zur Darstellung des Hexajodbenzols[1]) löst man 3 g Benzoesäure in 30 g rauchender Schwefelsäure bei 120°. Dann trägt man innerhalb einer halben Stunde 20 g Jod ein, erhitzt sechs Stunden auf 130°, gießt darauf in kaltes Wasser und trocknet das ausgefallene Produkt auf dem Wasserbad. Dann wäscht man mit Alkali und kristallisiert aus Nitrobenzol. Die Kristalle wurden mit Äther gewaschen und im Exsikkator über A-Kohle getrocknet.

Nr.	Ges. Einw. g	Schwefel g	Gew. Proz. Schwefel	Auftaup. °C.	Schmelzp. °C.
1.	0,1000	0,0100	10,0	122	—
2.	0,1000	0,0200	20,0	114	—
3.	0,1000	0,0500	50,0	114	—
4.	0,1000	0,0800	80,0	114	177
5.	0,1000	0,0900	90,0	114	134
6.	0,1000	0,0960	96,0	114	117
7.	—	—	100,0	118	119

17) Diphenyljodiniumtrijodid und Schwefel.

Das Auftau-Schmelzdiagramm weist ein einziges Eutektikum auf bei 94 % Schwefel und 117°.

Das Trijodid[2]) wurde dargestellt durch Verreiben der äquivalenten Mengen Diphenyljodiniumjodid und Jod in sehr wenig Alkohol. Man kristallisiert aus abs. Alkohol um.

Schmelzdaten: 137—138°.

---

[1]) Rupp, B. **29,** 1631 (1896).

[2]) Willgerodt, B. **29,** 2008 (1896); Hartmann und Meyer, B. **27,** 1594 (1894).

Nr.	Ges. Einw. g	Schwefel g	Gew. Proz. Schwefel	Auftaup. °C.	Schmelzp. °C.
1.	—	—	0,0	137	138
2.	0,0500	0,0050	10,0	117	135
3.	0,0500	0,0100	20,0	117	133
4.	0,0500	0,0150	30,0	117	131
5.	0,0500	0,0200	40,0	117	128,5
6.	0,0500	0,0250	50,0	117	127
7.	0,0500	0,0300	60,0	117	125
8.	0,0500	0,0350	70,0	117	123
9.	0,0500	0,0400	80,0	117	120,5
10.	0,0500	0,0450	90,0	117	118
11.	0,1000	0,0950	95,0	117	117,5
12.	—	—	100,0	118	119

III. Organische Jodide und Schwefelverbindungen.

18) Jodoform und Triphenylthiocarbinol.

Das System ergibt ein Eutektikum bei 63 % Thiocarbinol und 79 °.

Das Thiocarbinol[1]) wurde zweimal aus absolutem Äther umkristallisiert. Schmelzdaten: 105—106,5 °.

Das Zusammenschmelzen der beiden Komponenten mußte unterbleiben, da sie sich unter Ausscheidung von Jod und Bildung von Schwefelwasserstoff zersetzten. Die Komponenten wurden daher durch intensives Verreiben vermischt.

Nr.	Ges. Einw. g	$(C_6H_5)_3CSH$ g	Gew. Proz. $(C_6H_5)_3CSH$	Auftaup. °C.	Schmelzp. °C.
1.	—	—	0,0	119	120
2.	0,1008	0,0100	9,9	79	114,5
3.	0,1008	0,0250	24,8	79	105,5
4.	0,1004	0,0374	37,3	79	97
5.	0,1028	0,0500	48,6	79	89,5
6.	0,1014	0,0600	59,2	79	83
7.	0,1000	0,0700	70,0	79	86,5
8.	0,1006	0,0800	79,5	79	93,5
9.	0,1000	0,0900	90,0	79	99,5
10.	—	—	100,0	105	106,5

[1]) Vorländer und Mittag, B. **46**, 3453 (1913). Dargestellt von Otto Diepenbruck, Dissertation, Bonn, 1926.

19) Jodoform und Diphenyldisulfid.

Das Auftau-Schmelzdiagramm zeigt ein Eutektikum bei 76 % Disulfid und 52 °.

Zur Darstellung des Diphenyldisulfids[1]) löst man 1 Teil Phenylhydrazin in drei Teilen siedenden Benzols und leitet ca. 6 Stunden Schwefeldioxyd ein unter Ersatz des verdampfenden Benzols. Dann dampft man das Benzol ab und wäscht die erstarrte Reaktionsmasse zuerst mit verdünnter Essigsäure und dann mit heißer verdünnter Natronlauge. Man kristallisiert aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle um.

Schmelzdaten: 59,5—60,5 °.

Nr.	Ges. Einw. g	$(C_6H_5)_2S_2$ g	Gew. Proz. $(C_6H_5)_2S_2$	Auftaup. °C	Schmelzp. °C.
1.	—	—	0,0	119	120
2.	0,1076	0,0110	10,2	53	116
3.	0,1074	0,0250	23,3	52	108,5
4.	0,1036	0,0384	37,1	52	97,5
5.	0,1008	0,0496	49,2	52	87
6.	0,1000	0,0628	62,8	52	72,5
7.	0,1000	0,0748	74,8	52	55,5
8.	0,1026	0,0810	79,0	52	56
9.	0,1058	0,0908	85,8	52	57,5
10.	0,1012	0,0934	92,3	52	59,5
11.	—	—	100,0	59,5	60,5

20) Pikryljodid und Diphenyldisulfid.

Das System weist ein einfaches Eutektikum auf 83 % Disulfid und 56 °.

Zur Darstellung des Pikryljodids[2]) erhitzt man molekulare Mengen von Pikrylchlorid und Jodkalium mit Alkohol (10-fache Menge) mehrere Stunden am Rückflußkühler. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man das Produkt rein mit den Schmelzdaten 163,5—165 °.

---

[1]) Michaelis u. Ruhl, B. **23,** 475 (1890).

[2]) Hepp, A. **215,** 361 (1882).

Nr.	Ges. Einw. g	$(C_6H_5)_2S_2$ g	Gew. Proz. $(C_6H_4)_2S_2$	Auftaup. °C.	Schmelzp. °C.
1.	—	—	0,0	163,5	165
2.	0,1022	0,0106	10,4	62	161,5
3	0,1004	0,0300	29,9	56	150,5
4.	0,1036	0,0512	49,4	56	134,5
5.	0,1088	0,0666	61,2	56	120,5
6.	0,1004	0,0760	75,7	56	87,5
7.	0,1040	0,0910	87,5	56	58,5
8.	0,0906	0,0832	91,8	56	59
9.	—	—	100,0	59,5	60,5

IV. Binäre Systeme je zweier Halogenide.

21) Jodoform und Antimontribromid.

Das System weist ein einfaches Eutektikum auf bei 63% $SbBr_3$ und 62°.

Zur Darstellung von Antimontribromid[1]) läßt man eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff auf überschüssiges Antimonpulver einwirken. Man erhitzt bis zur Entfärbung zum Sieden und läßt nach dem Filtrieren das Antimontribromid unter starker Kühlung auskristallisieren. Die letzten Anteile des Schwefelkohlenstoffs verdunstet man im Vakuumexsikkator. Man reinigt das Produkt vorteilhaft durch zweimaliges Destillieren über Antimonmetall im Kohlensäurestrom.

Schmelzdaten: 93,5—94,5°.

Nr.	Ges. Einw. g	$SbBr_3$ g	Gew. Proz. $SbBr_3$	Auftaup. °C.	Schmelzp. °C.
1.	—	—	0,0	119	120
2.	0,1036	0,0122	11,8	62	113
3.	0,1000	0,0250	25,0	62	103,5
4.	0,1000	0,0400	40,0	62	91
5.	0,1000	0,0500	50,0	62	82
6.	0,1020	0,0600	58,8	62	71
7.	0,1000	0,0700	70,0	62	72
8.	0,1008	0,0800	79,4	62	80,5
9.	0,1000	0,0900	90,0	62	89
10.	—	—	100,0	93,5	94,5

[1]) Nicklès, J.B. **1862,** 168; Gmelin-Kraut III_2, 759.

22) Arsentrijodid und Antimontribromid.

Das Auftau-Schmelzdiagramm zeigt zwei Maxima der Schmelzkurve und einen Umwandlungspunkt. Das eine Maximum liegt bei 70% $SbBr_3$ und 76°. In diesem Punkte weist auch das Ansteigen der Auftaukurve auf eine Verbindung der Zusammensetzung $AsJ_3 \cdot 3SbBr_3$ (70,3% $SbBr_3$) hin. Das zweite Maximum kommt bei 45% $SbBr_3$ und 70° zur Ausbildung; ihm entspricht eine Verbindung $AsJ_3 \cdot SbBr_3$ (44,1% $SbBr_3$). Der Umwandlungspunkt bei 36% $SbBr_3$ und 77° weist auf eine Verbindung der Zusammensetzung $2AsJ_3 \cdot SbBr_3$ (28,3% $SbBr_3$) hin. Von diesen Verbindungen konnte nur die erstere isoliert werden.

Darstellung von $AsJ_3 \cdot 3SbBr_3$. Die Komponenten werden im gegebenen Verhältnis zusammengeschmolzen und das erstarrte Schmelzgut aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert. Lange gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 75—81°.

Analyse:

Zur Halogenbestimmung löst man die Substanz in 10%iger wässriger Weinsäure. Zu der heißen Lösung gibt man 20 ccm 2n-Schwefelsäure und fällt dann mit Silbernitrat. Das nach dem Trocknen gewogene Gemisch von AgJ und AgBr wird in 100 ccm 20%iger Cyankaliumlösung gelöst und bei 3 Volt und 0,3 Amp. elektrolysiert.

0,2000 g Sbst. gaben 0,3072 g Ag-Halogenid;
nach der Elektrolyse 0,1662 g Ag.

$AsSb_3Br_9J_3$ (Mol.-Gew. 1535,6) Ber. J 24,80%
„ Br 46,84%
Gef. J 24,14%
„ Br 46,36%

Ber. J : Br = 1 : 3; Gef. J : Br = 1 : 3,05.

Zur Bestimmung von Arsen und Antimon wurde die Substanz in 250—300 ccm konz. Salzsäure gelöst und dann kalt mit Kaliumbromat und Methylorange titriert. Eine zweite Probe wurde 2 Stunden mit konz. Salzsäure gekocht; während des Kochens wurde HCl-Gas durchgeleitet und dann titriert. Aus der Differenz ergibt sich der Arsenwert. Die zweite Lösung wurde nach der Titration zur Antimonbestimmung ver-

wandt. Diese wurde nach der allgemein üblichen Methode durch Fällen mit Schwefelwasserstoff ausgeführt.

1 ccm Kaliumbromatlösung entsprach 0,003736 g As.

1) 0,3404 g Sbst. verbrauchten 35,55 ccm
2) 0,1708 g „ „ nach 2-stündigem Kochen mit Salzsäure 13,35 „ ; daraus ergibt sich:

1) 0,1000 g Sbst. verbr. 9,10 ccm
2) 0,1000 g „ „ 7,82 „

für Arsen verbraucht: 1,28 ccm

Ber. As 4,88 %; Gef. As 4,78 %.

Lösung 2):

0,1708 g Sbst. gaben 0,0558 g Sb_2S_3

Ber. Sb 23,48 %; Gef. Sb 23,33 %.

Ber. As : Sb = 1 : 3; Gef. As : Sb = 1 : 3,05.

Nr.	Ges. Einw. g	$SbBr_3$ g	Gew. Proz. $SbBr_3$	Auftaup. °C.	Schmelzp. °C.
1.	—	—	0,0	143	144
2.	0,1000	0,0100	10,0	90	129
3.	0,1000	0,0200	20,0	77	109
4.	0,1000	0,0250	25,0	77	100,5
5.	0,1000	0,0300	30,0	66	92
6.	0,1000	0,0350	35,0	63	80
7.	0,1000	0,0400	40,0	63	75
8.	0,1000	0,0450	45,0	65	69,5
9.	0,1000	0,0500	50,0	63	68,5
10.	0,1000	0,0550	55,0	63	65
11.	0,1000	0,0600	60,0	63	71
12.	0,1008	0,0700	69,5	69	76
13.	0,1000	0,0750	75,0	71	74
14.	0,1000	0,0800	80,0	71	79
15.	0,1000	0,0900	90,0	71	89,5
16.	—	—	100,0	93	95

23) Antimontrijodid und Antimontribromid.

Das Auftau-Schmelzdiagramm gleicht dem des voranstehenden Systems. Das erste Maximum bei 69% Antimontribromid und 90° deutet auf die Existenz einer Verbindung

$SbJ_3 \cdot 3SbBr_3$ (68,5 % $SbBr_3$) hin. Dem zweiten Maximum bei 42 % $SbBr_3$ und 102° entspricht eine Verbindung $SbJ_3 \cdot SbBr_3$ (41,8 % $SbBr_3$). Auch in diesem Falle entspricht dem Umwandlungspunkt eine Verbindung 2 $SbJ_3 \cdot SbBr_3$ (26,4 % $SbBr_3$).

Isolieren ließen sich die beiden ersten Verbindungen.

Darstellung von $SbJ_3 \cdot SbBr_3$. Man schmilzt die beiden Komponenten mit einem Überschuß von 10 % $SbBr_3$ zusammen und kristallisiert aus Schwefelkohlenstoff um.

Goldglänzende Blättchen vom Schmelzp. 99,5—104°.

Analyse: (Methode siehe Nr. 22).

0,1240 g Sbst. gaben 0,1819 g Ag-Halogenid;
nach der Elektrolyse 0,0928 g Ag.

$Sb_2Br_3J_3$ (Mol. Gew. 860,9

Ber. J 44,23 %
„ Br 27,85 %
Gef. J 44,28 %
„ Br 27,50 %

Ber. J : Br = 1 : 1; Gef. J : Br = 1 : 0,99.

Antimonbestimmung:

0,2000 g Sbst. gaben 0,0780 g Sb_2S_3;
Ber. Sb 27,92 %; Gef. Sb 27,86 %.

Darstellung von $SbJ_3 \cdot 3SbBr_3$. Man schmilzt die Komponenten im gegebenen Verhältnis zusammen und kristallisiert aus Schwefelkohlenstoff um.

Lange gelbe Nadeln vom Schmelzp. 88—90°.

Analyse. Halogenbestimmung: (Methode s. Nr. 22).

0,2000 g Sbst. gaben 0,3018 g Ag-Halogenid;
nach der Elektrolyse 0,1632 g Ag.

$Sb_4Br_9J_3$ (Mol. Gew. 1580,9)

Ber. J 24,09 %
„ Br 45,50 %
Gef. J 23,95 %
„ Br 45,37 %

Ber. J : Br = 1 : 3; Gef. J : Br = 1 : 3,002.

Antimonbestimmung:

0,3000 g Sbst. gaben 0,1278 g Sb_2S_3;
Ber. Sb 30,41 %; Gef. Sb 30,42 %.

Nr.	Ges. Einw. g	$SbBr_3$ g	Gew. Proz. $SbBr_3$	Auftaup. °C.	Schmelzp. °C.
1.	—	—	0,0	166	167
2.	0,1004	0,0100	10,0	131	149,5
3.	0,1006	0,0160	15,9	112	140
4.	0,1056	0,0224	21,1	111	130
5.	0,1000	0,0250	25,0	111	124
6.	0,1000	0,0300	30,0	101	117
7.	0,1008	0,0350	34,7	99	113
8.	0,1018	0,0400	39,3	99	105
9.	0,1032	0,0450	43,6	93	102
10.	0,1004	0,0500	49,8	87	99,5
11.	0,1000	0,0570	57,0	87	94
12.	0,1000	0,0600	60,0	87	90
13.	0,1000	0,0650	65,0	87	89,5
14.	0,1000	0,0700	70,0	84	90
15.	0,1004	0,0800	79,7	84	88,5
16.	0,1006	0,0856	85,1	84	90
17.	0,1010	0,0900	89,1	84	92
18.	—	—	100,0	93	95,5

22) Zinntetrajodid und Antimontribromid.

Bei diesem System konnten die Auftaupunkte nur zwischen 30 und 100% $SbBr_3$ einwandfrei festgestellt werden. Bei den anderen Mischungsverhältnissen wurden die Sinterpunkte bestimmt. Es kommt zur Ausbildung zweier Maxima. Das erste liegt bei 70 % $SbBr_3$ und 85 °. Auch das starke Ansteigen der Auftaukurve deutet auf eine Verbindung im Verhältnis 1 : 4 (69,7 % $SbBr_3$) hin. Das zweite Maximum liegt bei 16 % (?) $SbBr_3$ und 100 °; es entspricht wahrscheinlich einer Verbindung $3SnJ_4 \cdot SbBr_3$ (16,5 % $SbBr_3$). Isolieren ließ sich nur die Verbindung $SnJ_4 \cdot 4SbBr_3$, die sich mit ihren Schmelzdaten dem Kurvenbild vollkommen einfügt.

Darstellung von $SnJ_4 \cdot 4SbBr_3$. Die Komponenten werden im gegebenen Verhältnis zusammengeschmolzen und das pulverisierte Schmelzgut aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert.

Kleine, feine, gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 83—85 °.

Analyse. Halogenbestimmung: (Methode s. Nr. 22).

0,2000 g Sbst. gaben 0,3082 g Ag-Halogenid;
nach der Elektrolyse 0,1666 g Ag.

$SnSb_4Br_{12}J_4$ (Mol. Gew. 2066,2) Ber. J 24,57 %
„ Br 46,41 %
Gef. J 24,54 %
„ Br 46,24 %

Br. J : Br = 1 : 3; Gef. J : Br = 1 : 2,99.

Die Antimon-Zinntrennung wurde nach den Angaben von Clarke[1]) ausgeführt.

0,3000 g Sbst. gaben 0,0970 g Sb_2S_3
Ber. Sb 23,27 %; Gef. Sb 23,10 %.

Das Filtrat gibt 0,0222 g SnO_2.
Ber. Sn 5,75 %; Gef. Sn 5,83 %.
Ber. Sb : Sn = 4 : 1; Gef. Sb : Sn = 3,91 : 1.

Nr.	Ges. Einw. g	$SbBr_3$ g	Gew. Proz. $SbBr_3$	Auftaup. °C.	Schmelzp. °C.
1.	—	—	0,0	145	146
2.	0,1000	0,0050	5,0	107	130,5
3.	0,1000	0,0100	10,0	92	113
4.	0,1000	0,0150	15,0	92	99
5.	0,1000	0,0200	20,0	79	100
6.	0,1000	0,0250	25,0	66	99
7.	0,1000	0,0300	30,0	60	98
8.	0,1000	0,0400	40,0	60	90
9.	0,1024	0,0500	48,8	60	78,5
10.	0,1000	0,0550	55,0	60	74
11.	0,1000	0,0600	60,0	60	80
12.	0,1000	0,0700	70,0	82	85
13.	0,1000	0,0800	80,0	69	80
14.	0,1008	0,0850	84,3	69	79
15.	0,1000	0,0900	90,0	69	89
16.	—	—	100,0	93	95

25) Antimontrijodid und Arsentrijodid.

Das Auftau-Schmelzdiagramm zeigt eine kontinuierliche

[1]) Clarke, Ztsch. anal. Ch. **IX,** 487 (1870); Treadwell, Quant. Analyse S. 204.

Mischkristallbildung an. (Typus III nach Roozeboom). Das Minimum liegt bei 55 % AsJ_3 und 137 °.

Nr.	Ges. Einw. g	SbJ_3 g	Gew. Proz. AsJ_3	Auftaup. °C.	Schmelzp. °C.
1.	—	—	0,0	166	167
2.	0,1000	0,0100	10,0	154	163
3.	0,1000	0,0300	30,0	141	151,5
4.	0,1000	0,0400	40,0	137	145
5.	0,1000	0,0500	50,0	135	138
6.	0,1000	0,0550	55,0	135	137
7.	0,1000	0,0600	60,0	135	137
8.	0,1000	0,0700	70,0	135	139
9.	0,1000	0,0800	80,0	136	141
10.	0,1000	0,0900	90,0	138,5	142
11.	—	—	100,0	143	144

26) Antimontrijodid und Zinntetrajodid.

Dieses Kurvenbild weist ein Eutektikum bei 22 % SbJ_3 und 127 ° auf.

Nr.	Ges. Einw. g	SbJ_3 g	Gew. Proz. SbJ_3	Auftaup. °C.	Schmelzp. °C.
1.	—	—	0,0	145	146
2.	0,1000	0,0040	4,2	127	144
3.	0,1000	0,0100	10,0	127	140
4.	0,1000	0,0200	20,0	127	130
5.	0,1000	0,0300	30,0	127	135
6.	0,1000	0,0400	40,0	127	142
7.	0,1000	0,0600	60,0	127	153,5
8.	0,1000	0,0800	80,0	127	162
9.	0,1000	0,0900	90,0	129	165,5
10.	0,1000	0,0960	96,0	151	166
11.	—	—	100,0	166	167

Lebenslauf.

Am 22. Juni 1903 wurde ich, Kurt Schneider, zu Dierdorf (Kr. Neuwied) als Sohn des Volksschullehrers Karl Schneider geboren. Ostern 1912 trat ich in die Sexta des Städt. Gymnasiums zu Bonn ein. Von Ostern 1915 ab besuchte ich das Beethoven-Gymnasium zu Bonn. Dort erhielt ich Ostern 1921 das Zeugnis der Reife.

Im Sommer-Semester 1921 begann ich an der Universität Bonn das Studium der Mathematik. Sommer-Semester 1922 ging ich nach Erlangen. Im Winter-Semester 1922/23 wechselte ich das Studienfach und studierte in Bonn Chemie. Im Winter-Semester 1924/25 bestand ich die erste, im Winter-Semester 1925/26 die zweite Verbandsprüfung. Der experimentelle Teil der Doktorarbeit wurde im März 1926 begonnen und Ende September 1927 abgeschlossen. Die mündliche Prüfung bestand ich am 14. Dezember 1927.